

University of Groningen

## Catalytic C-C bond formation with organolanthanide compounds

Heeres, Hero Jan

**IMPORTANT NOTE:** You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

*Document Version*

Publisher's PDF, also known as Version of record

*Publication date:*

1990

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

*Citation for published version (APA):*

Heeres, H. J. (1990). *Catalytic C-C bond formation with organolanthanide compounds*. s.n.

### Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

### Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

## Samenvatting

In dit proefschrift worden de synthese en reactiviteit van pentamethylcyclopentadienyl verbindingen van de vroege lanthaniden lanthaan en cerium beschreven. Na hoofdstuk 1, waarin de doelstelling, aanpak van het onderzoek en een literatuuroverzicht gegeven wordt, volgen in de hoofdstukken 2, 3, 4, 5 en 6 de synthese en reactiviteit van bis(pentamethylcyclopentadienyl) derivaten van de elementen. In de hoofdstukken 7 en 8 worden de bereiding en eigenschappen van coordinatief en electronisch sterk onverzadigde mono-pentamethylcyclopentadienyl complexen beschreven.

De synthese en karakterisatie van complexen van het type  $[\text{Cp}_2^*\text{LnX}]_n$  ( $\text{Ln} = \text{La, Ce}$ ;  $\text{X} = \text{halide, alkyl, amide, hydride}$ ;  $n = 1, 2, \infty$ ) staan centraal in hoofdstuk 2. De verbindingen zijn sterke Lewis zuren en hebben onder meer de neiging om aggregaten te vormen via bruggende liganden. Dit aspect bemoeilijkt de synthese van goed gedefinieerde, oplosbare verbindingen. Monomere complexen,  $\text{Cp}_2^*\text{LnR}$ , zijn toegankelijk door brugvorming te blokkeren bijvoorbeeld door gebruik te maken van grote liganden als  $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$  en  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ .

De alkyl verbindingen,  $\text{Cp}_2^*\text{LnCH}(\text{SiMe}_3)_2$  en de hydrides,  $[\text{Cp}_2^*\text{LnH}]_2$  zijn zeer reactief en vertonen een uitermate interessante reactiviteit. Met alcoholen, amines en quaternaire ammoniumzouten wordt  $\sigma$ -bond metathese waargenomen waarbij de alkyl group als alkaan wordt afgesplitst (hoofdstuk 3). Dit type reactie is een goede synthesesmethode voor de bereiding van zout-vrije lanthanide alkoxiden, amiden en ook voor kationische complexen van het type  $\text{Cp}_2^*\text{Ln}(\text{L})_2^+ \text{BPh}_4^-$  ( $\text{L} = \text{THF, THT}$ ).

In hoofdstuk 4 wordt dieper ingegaan op de reactiviteit van de alkyl complexen met nitrillen en ketonen. Het blijkt dat de reactieweg sterk substraat afhankelijk is. Als het substraat  $\alpha$ -CH bindingen bevat dan vertoont de reactiviteit sterke gelijkenis met de chemie van organo-alkali en aardalkali verbindingen. Zo wordt bijvoorbeeld acetonitril selectief op de  $\alpha$ -positie gemetaleerd en worden dimere  $\alpha$ -cyanomethyl-lanthanides gevormd. In het geval van aceton treedt een snelle volgreactie op waarbij een tweede molecuul aceton op een aldol-achtige wijze aan het eerste gekoppeld wordt. De reactiviteit van de alkylen,  $\text{Cp}_2^*\text{LnCH}(\text{SiMe}_3)_2$ , en hydrides,  $[\text{Cp}_2^*\text{LnH}]_2$ , met ketonen en nitrillen zonder  $\alpha$ -CH bindingen lijkt sterk op die van vroege

overgangsmetalen en in de meeste gevallen wordt coordinatie, al dan niet gevolgd door insertie, waargenomen.

$sp^3$ -CH activering blijkt niet beperkt te zijn tot ketonen en nitrillen en wordt ook gevonden voor digesubstitueerde alkynen,  $RCH_2C\equiv CCH_2R$  ( $R = H, \text{ alkyl}$ ). Een aantal van de gevormde 2-alkynyl verbindingen,  $Cp_2^*LnCH(R)\equiv CCH_2R$ , is op preparatieve schaal gemaakt en de binding van het 2-alkynyl ligand is met spectroscopische technieken in detail bestudeerd. De gemetaleerde complexen van lanthaan en cerium blijken actieve katalysatoren te zijn voor de selectieve cyclodimerisatie van 2-alkynen tot 1,2-digesubstitueerde-3-alkylideen cyclobutenen (hoofdstuk 5). De scope van de katalytische reactie alsmede de invloed van de ligand geometrie op de activiteit en selectiviteit is in detail bekeken.

De alkyl verbindingen zijn tevens zeer actieve katalysatoren voor de oligomerisatie van eindstandige alkynen  $HC\equiv CR$  ( $R = \text{alkyl, aryl, SiMe}_3$ ) tot mengsels van di-, tri- en tetrameren. De selectiviteit van de reacties blijkt sterk substraat en metaal afhankelijk te zijn. De eerste stap in het mechanisme is een  $\sigma$ -bond metathese waarbij oligomere acetylides,  $[Cp_2^*LnC\equiv CR]_n$ , en  $CH_2(SiMe_3)_2$  gevormd worden. IR spectroscopie geeft sterke aanwijzingen dat het  $\pi$ -systeem van de bruggende acetylides side-on aan een ander metaal centrum gecoördineerd is (hoofdstuk 6).

In de hoofdstukken 7 en 8 worden de synthese en eigenschappen van complexen met slechts één pentamethylcyclopentadienyl ligand beschreven. De liganden in deze coordinatief en electronisch sterk onverzadigde complexen wisselen vrij eenvoudig uit tussen de metaal centra waarbij mengsels van  $Cp_2^*LnX$ ,  $Cp^*LnX_2$  en  $LnX_3$  verbindingen gevormd worden. De evenwichtsconstante voor deze disproportionering blijkt sterk afhankelijk te zijn van het ligand X. Uitwisseling van liganden bemoeilijkt de studie van de (katalytische) eigenschappen van deze klasse van verbindingen.